

**MATERIAL HAVING CRYSTALLINE ORIENTED MEMBRANE OF
TITANIUM DIOXIDE AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP10152396
Publication date: 1998-06-09
Inventor(s): SAITO HIDETOSHI;; OSHIO SHIGEO;; TANAKA NORIO;; SUNAYAMA HIDEKI
Applicant(s): KOSEI KK;; SAITO HIDETOSHI;; TAKANO MASASHI
Requested Patent: ☐ JP10152396
Application Number: JP19970181858 19970624
Priority Number(s):
IPC Classification: C30B29/16; C03C17/245; C04B41/87; C23C14/08; C23C16/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a material having a crystalline oriented membrane of titanium oxide formed on the surface of various substrates such as a metal, a glass, a ceramic, and a plastic and further having properties such as excellent antimicrobial properties, antifouling properties and ultra-hydrophilic properties, and to provide a method for efficiently producing the material.

SOLUTION: This material having excellent properties such as excellent antimicrobial properties, antifouling properties and ultra-hydrophilic properties is efficiently obtained by blowing vaporized titanium alkoxide 8 with an inert gas as a carrier to the surface of a heated substrate 20 under a normal air atmosphere to form crystalline oriented membrane of titanium oxide oriented in the direction selected from crystalline faces of (001), (100), (211), (101) and (110) in the direction vertical to the crystalline surface.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152396

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 29/16
C 0 3 C 17/245
C 0 4 B 41/87
C 2 3 C 14/08
16/40

C 3 0 B 29/16
C 0 3 C 17/245 Z
C 0 4 B 41/87 E
C 2 3 C 14/08 E
16/40

審査請求 有 請求項の数14 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-181858

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月24日

(31) 優先権主張番号 特願平8-271316

(32) 優先日 平8 (1996) 9月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 595051278

恒成株式会社

新潟県燕市大字小池4929番地

(71) 出願人 596148054

斎藤 秀俊

新潟県長岡市深沢町1769番地1

(71) 出願人 596148065

高野 雅志

新潟県三条市大字吉田1411番地甲

(72) 発明者 斎藤 秀俊

新潟県長岡市深沢町1769番地1

(74) 代理人 弁理士 芳村 武彦

最終頁に続く

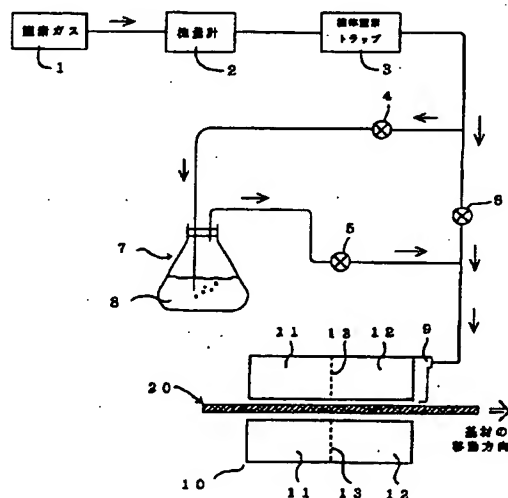
(54) 【発明の名称】 二酸化チタン結晶配向膜を有する材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属、ガラス、セラミックスやプラスチック等の各種基材表面に、二酸化チタンの結晶配向膜を形成した抗菌性や防汚性、超親水性等の優れた性状を有する材料と、該材料の効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】 気化させたチタンアルコキシドを担体となる不活性ガスとともに、大気圧開放下で加熱された基材表面に吹き付けることによって、結晶配向膜が結晶表面と垂直方向に(001)、(100)、(211)、

(101) 及び(110) からなる結晶面から選択された方向に配向された、二酸化チタンからなる結晶配向膜を形成することによって、効率よく抗菌性や防汚性、超親水性等の優れた性状を有する材料を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基材表面に、結晶配向膜が結晶表面と垂直方向に(001)、(100)、(211)、(101)及び(110)からなる結晶面から選択された方向に配向されたものである二酸化チタン結晶配向膜を有する材料。

【請求項2】結晶配向膜の厚さが0.1 μ m以上であることを特徴とする請求項1に記載の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料。

【請求項3】結晶配向膜を形成する結晶の粒径が0.110 μ mであり、粒径分布が実質的に平均値 \pm 100%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料。

【請求項4】結晶配向膜が網目構造を有するものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料。

【請求項5】結晶配向膜形成後に酸素雰囲気下でアニーリング処理したものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料。

【請求項6】基材が金属であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料。

【請求項7】基材がガラス、陶磁器、セラミックス又はプラスチックであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料。

【請求項8】二酸化チタンからなる結晶配向膜の表面に、さらに銀、銅又はそれらの酸化物の皮膜を形成したことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料。

【請求項9】気化させたチタンアルコキシドを担体となる不活性ガスとともに、大気圧開放下で加熱された基材表面に吹き付け、基材表面に二酸化チタンからなる結晶配向膜を形成することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の製造方法。

【請求項10】担体となる不活性ガスが、水分を除去した窒素ガスであることを特徴とする請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】気化させたチタンアルコキシドを担体となる不活性ガスとともに、スリット型ノズルから移動する基材表面に吹き付け、基材表面に連続的に結晶配向膜を形成することを特徴とする請求項9又は10に記載の製造方法。

【請求項12】低温ゾーン、高温ゾーン及び両ゾーン間に設けた仕切を有する加熱炉を使用し、基材表面を低温ゾーンで予め加熱した後に、高温ゾーンで二酸化チタンのコーティングを行うことを特徴とする請求項11に記載の製造方法。

【請求項13】基材表面に二酸化チタン結晶配向膜を形成した後に、酸素雰囲気下でアニーリング処理をすることを特徴とする請求項9～12のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項14】請求項9～13のいずれか1項に記載の製造方法により基材表面に二酸化チタン結晶配向膜を形成した後に、さらに該配向膜上に銀、銅又はそれらの酸化物の皮膜を形成することを特徴とする請求項8に記載の抗菌性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属、ガラス、陶磁器、セラミックスやプラスチック等の各種基材の表面に、二酸化チタンからなる結晶配向膜を有する材料に関する。本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料は、抗菌作用、防汚作用、超親水性作用等の優れた特性を有し、調理器具、食器、冷蔵庫等の厨房用品、医療用器具、トイレや洗面所用材料、エアコンのフィルター、電子部品、建築材料、道路関連資材等に広く用いられるものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】二酸化チタン薄膜が光触媒反応による種々の機能を持つことは従来から知られており、金属材料、半導体素子、プラスチック材料等の各種基材表面に二酸化チタン薄膜を形成して反射防止材料、センサー材料、絶縁材料等として用いることも公知である。また、これらの基材表面に二酸化チタン薄膜を形成する方法としては、コーティング法、浸漬法、スパッタリング法や、酸素ガス雰囲気内に加熱蒸発させた金属蒸気を導入して反応させる熱CVD法等が知られている。

【0003】これら従来の二酸化チタン薄膜形成方法のうち、コーティング法や浸漬法では二酸化チタンの結晶配向膜を得ることはできず、スパッタリング法においては、得られる薄膜の結晶構造を制御することは困難である。また、従来の熱CVD法においては、基材表面に結晶性の二酸化チタン薄膜を形成させるためには、基体を通常500～800℃程度の高温に加熱し、且つ薄膜の形成を密閉されたメッキ室で減圧下で行う必要があった。この従来の熱CVD法では、二酸化チタン薄膜の堆積速度はきわめて遅く、得られる薄膜の結晶構造を制御することは困難であり、ある特定方向に配向された結晶配向膜を得ることはできなかった。

【0004】本発明者らは、このような実情に鑑み、基材表面に二酸化チタン薄膜を低温で効率的に形成する方法について鋭意検討した結果、ある特定方向に配向された二酸化チタンの結晶配向膜をきわめて効率よく形成する方法を見出すとともに、得られた特定方向に配向された二酸化チタンの結晶配向膜が、顕著な抗菌作用、防汚作用、超親水性作用等の優れた特性を有する点に着目

し、本発明を完成したものである。すなわち、本発明は、金属、ガラス、陶磁器、セラミックスやプラスチック等の各種基材表面に、特定方向に配向された二酸化チタンの結晶配向膜を有する材料、及び該材料の効率的な製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の基材表面に二酸化チタン結晶配向膜を有する材料は、結晶配向膜が結晶表面と垂直方向に(001)、(100)、(211)、(101)及び(110)からなる結晶面から選択された方向に配向されたものであることを特徴とするものである。しかして、基材表面に上記特定方向に配向された二酸化チタンからなる結晶配向膜を形成することによって、はじめて、顕著な抗菌性、防汚性等の優れた性状を有する材料を得ることができるものである。

【0006】本発明の二酸化チタン結晶配向膜とは、二酸化チタンの単結晶からなる配向膜ならびに多結晶からなる配向膜を意味する。ここで、単結晶配向膜とは、材料学の分野で通常用いられるように、配向膜全体が単一の結晶で構成されたものだけではなく、配向膜が三次元方向の結晶方位が一致する多数の結晶により構成されたものをも包含するものである。上記本発明の特定方向に配向された二酸化チタン結晶配向膜を有する材料は、気化させたチタンアルコキシド(原料錯体)を担体となる不活性ガスとともに、大気圧開放下で加熱された基材表面に吹き付けることによって、はじめて製造することができるものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料に用いられる基材としては、特に制限はなく、二酸化チタンの吹き付け時の加熱に耐えられる材料はいずれも使用可能であるが、通常は金属、ガラス、セラミックス、陶磁器及びプラスチック等を使用する。これらの材料の中でも、ステンレス鋼等の金属類が二酸化チタン結晶配向膜との密着性や配向膜形成後の加工性の点で特に好ましい。

【0008】二酸化チタン結晶配向膜を形成する原料としては、一般式 $Ti(OR)_4$ で表されるチタンアルコキシドを使用する。(式中、Rは炭素数2~10のアルキル基を表す。)これらのチタンアルコキシドの中では、 $Ti(OC_2H_5)_4$ (以下、「TTE」と略記する)、 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ (以下、「TTIP」と略記する)、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ (以下、「TTNB」と略記する)が好ましく、中でもTTIPは二酸化チタンの堆積速度が速く、得られる配向膜の結晶構造の制御も容易であることから、特に好ましい原料である。

【0009】本発明では、上記原料錯体を気化器で気化し、担体となる不活性ガスとともに、大気圧開放下で加熱された基材表面に吹き付け、基材表面に二酸化チタン

の結晶配向膜を形成する。担体となる不活性ガスとしては、特に制限はなく、窒素、ヘリウム、アルゴン等通常用いられる不活性ガスはいずれも使用可能であるが、経済性等の点で窒素ガスを使用することが好ましく、中でも液体窒素を通して水分を除去した窒素ガスを使用することが特に好ましい。原料錯体の気化温度は、原料の種類に応じて調整するが、例えばTTE、TTIP、TTNBの場合には、70~150℃とすることが好ましい。

【0010】不活性ガス担体により運ばれた原料錯体を、大気圧開放下で加熱された基体表面に吹き付けるにあたっては、スリット型のノズルから移動する基材表面に吹き付けることによって、板状、棒状、線状、パイプ状の基材、あるいは皿、トレー等種々の形状にあらかじめ成形した基材表面に、連続的に二酸化チタンの結晶配向膜を形成することが可能となる。基材表面を加熱するには、図1にみられるように、炉内温度が通常300℃以下の低温ゾーン11、11と、該低温ゾーンよりも高温(通常は、炉内温度400~500℃)の高温ゾーン12、12からなる加熱炉10(通常は電気炉)を使用することが好ましい。この加熱炉には、低温ゾーン側に基材の入口、高温ゾーン側に基材の出口を設けて、基材を連続的に加熱炉中を通過せしめる際に、低温ゾーンで基材を予め加熱し、高温ゾーンでスリット型ノズル9から気化させた原料錯体を不活性ガスとともに基材表面に吹き付け、結晶配向膜を形成する。低温ゾーン11、11と高温ゾーン12、12の間には仕切13、13を設け、高温ゾーンの原料が低温ゾーンに流入するのを防止する。また、基材(被コーティング物)20は、通常は、ローラー、ベルト、チェーン等の搬送体上に載置して、加熱炉内を移動させるが、加熱炉の通路の形状は、基材の形状に合わせて適宜変更すればよい。

【0011】従来の熱CVD法においては、密閉されたメッキ室中で減圧下に基材を500~800℃程度的高温に加熱して、基材表面に二酸化チタン薄膜を形成していたために、基材として使用できる材料に制限があり、また長尺物を対象とすることはできず、しかも二酸化チタン薄膜の堆積速度がきわめて遅い為に、薄膜の結晶構造を制御することは不可能であった。本発明の方法は、大気圧開放下に比較的低温に加熱された基材表面に、高速で連続的に二酸化チタンの結晶配向膜を形成するものである。したがって、基材として金属やガラス、陶磁器、セラミックス等の耐熱性材料だけではなく、プラスチック等の比較的耐熱性の低い材料を使用することが可能となるとともに、板状体やパイプ等の長尺物を連続的に加工することが可能となった。また、原料の気化温度や供給量、担体ガスの流量、基材温度等をそれぞれ調整することによって、得られる結晶配向膜の結晶構造を制御し、結晶配向膜の配向方向、膜の厚さ、結晶の粒径や粒径分布を所望のものに調整することが可能となった。

また、単結晶配向膜を表面に有する材料からなる基材を使用して二酸化チタン結晶配向膜を形成した場合には、二酸化チタンの単結晶配向膜を有する材料を得ることができる。このような単結晶配向膜を有する基材としては、例えば、チタン酸ストロンチウム板等が挙げられ、市販品として入手可能である。

【0012】すなわち、本発明によれば、基材表面に形成する二酸化チタン結晶配向膜が、結晶方向に垂直方向に(001)、(100)、(211)、(101)及び(110)からなる結晶面から選択された方向に配向されたものを得ることができる。これらの特定方向に配向された二酸化チタン結晶配向膜は、意外にも光、特に紫外線を照射した際に、次のような種々の光触媒作用を有するものであることが判明した。

(1) 顕著な抗菌作用(制菌作用及び滅菌作用)を有するとともに、死滅した菌や毒素等の菌の産生物を分解することができるので、汚れを防止し持続性のある抗菌作用を発揮する。

(2) 汚れの付着を防止するとともに、付着した汚れを分解し、自然に降る雨や水洗により簡単に除去して表面の光沢を維持する。

(3) 臭いの元となる物質を分解し、脱臭、消臭作用を有する。

(4) 紫外線照射により水との接触角が減少して0度に近くなり、水を弾かなくなる。したがって、表面に水滴が形成されず様な水膜となり、曇りを防止することができる。

(5) 空気中の窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)を分解し、空気を浄化する。

(6) 有機ハロゲン化合物や油分等の水中の汚染物質を分解し、水を浄化する。したがって、これら特定方向に配向された二酸化チタン結晶配向膜を表面に有する材料は、上記の特性を生かして医療器具、食器、調理用具、冷蔵庫、冷蔵車両、洗面所や台所用品、内装材、外装材ほか各種の建築材料、道路関連資材、エアコンのフィルター、電子部品等の材料として、巾広く使用することができるものである。これらの特定方向に配向された結晶配向膜は、ある1つの方向のみに配向された二酸化チタン結晶により構成されていても、2つ以上の方向に配向された二酸化チタン結晶により構成されていても、同様の効果を奏するものである。

【0013】本発明によれば、基材表面に形成する結晶配向膜の膜厚は、所望のものとすることができるが、膜厚を0.1 μm 以上とすることによって基材に抗菌性をはじめとする種々の特性を付与することができるので、通常は0.1 \sim 10 μm 、好ましくは0.2 \sim 2.0 μm とする。また、配向膜を形成する結晶の粒径は、可視光線及び紫外線の波長と同程度とした場合に顕著な抗菌性等が得られ、特に、粒径分布のそろった結晶配向膜とした場合にはその効果が著しい。したがって、結晶粒径

として、0.1 \sim 10 μm 、粒径分布が実質的に平均値 \pm 100%である結晶配向膜とすることが好ましく、粒径分布が平均値 \pm 50%である結晶配向膜とすることが特に好ましい。本発明における結晶の粒径分布は、材料学の分野での常法に従い、つぎのようにして算出する。すなわち、図20にみられるように、横軸に配向膜を構成する各結晶の粒径(最大直径)、縦軸に結晶の個数をとって描いたヒストグラムにおいて、縦軸の最大値 Y_1 の50%以上のものを対象として(図20の斜線部)、結晶粒径の平均値及び粒径分布を算出するものである。また、他の好ましい材料としては、二酸化チタンの結晶配向膜が網目構造を有するものが挙げられる。これらの材料としては、必要に応じて基材表面に二酸化チタンの結晶配向膜形成後に、酸素雰囲気下でアニーリング処理を施したものを使用することができる。本発明で、結晶配向膜が網目構造を有するとは、針状の結晶が交差した状態のものや、ハニカム状に配列した状態のものを意味する。そして、酸素雰囲気下でアニーリング処理をするとは、二酸化チタンからなる結晶配向膜を大気圧下、電気炉を用いて酸素気流中で300 $^{\circ}\text{C}$ \sim 600 $^{\circ}\text{C}$ の任意の温度で数時間加熱することを意味する。

【0014】従来から、基材上に形成した二酸化チタン薄膜が何らかの光触媒作用を有し、このような材料を反射防止膜、センサー材料等に利用することは知られていたが、基材上にある特定方向に配向された二酸化チタン結晶配向膜を形成すること、該結晶配向膜が従来の二酸化チタン薄膜にない顕著な特性を有するものであることは、本発明によって初めて可能となったものである。本発明による特定方向に配向された二酸化チタン薄膜が、このような種々の特性を発揮する詳細な理由は不明であるが、光、特に紫外線の照射により特定方向に配向された表面層の二酸化チタンが励起されて、プラスイオンと電子に分極化することによるものと考えられる。また、二酸化チタンからなる結晶配向膜の表面に、さらに銀、銅あるいはそれらの酸化物の皮膜を形成した場合には、抗菌性が一段と改善された材料を得ることができる。二酸化チタン結晶配向膜の表面に、銀、銅あるいはそれらの酸化物の皮膜を形成するには、上記方法によって二酸化チタン結晶配向膜を形成した後に、必要により所望の形状に切断又は成形し、コーティング法、浸漬法、スパッタリング法、熱CVD法等の通常の方法により、銀、銅あるいはそれらの酸化物の皮膜を形成すればよい。銀又は銅の皮膜を形成するにはスパッタリング法を、またそれらの酸化物の皮膜を形成するには本発明と同様の方法を使用することが好ましい。

【0015】

【実施例】つぎに、本発明を実施例により説明するが、本発明がこれらの実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。図1は、以下の実施例において使用する大気圧開放型熱CVD装置を示す模式図であ

る。図1において、符号1はポンプ等の窒素ガス供給源、符号2は流量計、符号3は液体窒素を入れたトラップ、符号4、5、6は配管中に設けられたバルブを表す。符号7は原料となるチタンアルコキシド8の気化器、符号9は下部に所定幅のスリットを設けたスリット型ノズル、また符号10は低温ゾーン11、11及び高温ゾーン12、12からなり、両ゾーンの間に仕切13、13を設けた加熱炉（電気炉）を表す。窒素ガス供給源1から供給された窒素ガスは、流量計2を通して液体窒素を入れたトラップ3に送られ、水分を除去した後10にバルブ4及び6に送られる。バルブ4を通った窒素ガスは、気化器7内の液状のチタンアルコキシド8中に気泡として放出されチタンアルコキシドの気化を助ける。気化されたチタンアルコキシドと窒素ガスとの混合ガスは、バルブ5を経てバルブ6から送られた窒素ガスと混合され、スリット型ノズル9に送られる。基材20は、加熱炉10の低温ゾーン11側に設けられた入口から加熱炉10内に連続的に供給され、低温ゾーン11で予め加熱された後に、高温ゾーン12の出口近辺に設置したスリット型ノズル9により、表面に原料錯体と窒素ガスの混合ガスを吹き付けて、二酸化チタン結晶配向膜が形成される。

【0016】（実施例1）原料錯体としてTTIPを用い、原料気化温度77℃、窒素ガス流量1.5 dm³/min.でTTIPを気化させた。基材として、厚さ0.5 mm、巾10 mm、の帯状のステンレス鋼を、低温ゾーンの温度300℃、高温ゾーンの温度400℃に設置した加熱炉中に、0.2 m/min.の速度で供給し、巾0.5 mmのスリットを有するスリット型ノズルから上記原料ガス混合物を吹き付け、基材表面に膜厚2.0 μmの二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。得られた二酸化チタン多結晶配向膜の状態を、走査型電子顕微鏡（以下、「SEM」と略記する）及びX線回折により観察したところ、多結晶配向膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶表面と垂直方向に（001）面に配向されたものであった。また、結晶の粒径は0.3~0.8 μmで、粒径分布は0.55±0.25 μmであった。この多結晶配向膜のX線回折の結果を図2に、また表面のSEM写真を図3に示す。

【0017】（実施例2）実施例1で得られた二酸化チタン多結晶配向膜を有するステンレス鋼を、酸素雰囲気下、温度500℃で10時間アニーリング処理した。

【0018】（実施例3）原料気化温度を130℃としたほかは、実施例1と同様にしてステンレス鋼表面に膜厚3.0 μmの二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。この配向膜の状態をSEM及びX線回折により観察したところ、多結晶配向膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶表面と垂直方向に（100）及び（211）面に配向されたものであった。また、結晶の粒径は1.2~1.5 μmで、粒径分布は1.35±0.15

μmであった。この多結晶配向膜のX線回折の結果を図4に、また表面のSEM写真を図5に示す。図5からこの多結晶配向膜は網目構造を有することがわかる。

【0019】（実施例4）実施例3で得られた二酸化チタン多結晶配向膜を有するステンレス鋼を、酸素雰囲気下、温度500℃で10時間アニーリング処理した。

【0020】（実施例5）原料錯体としてTTEを用い、原料気化温度を92℃としたほかは、実施例1と同様にして厚さ1.0 mm、巾26 mm、長さ76 mmのガラス基板表面に膜厚2.0 μmの二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。この配向膜の状態をSEM及びX線回折により観察したところ、多結晶配向膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶表面と垂直方向に（001）面に配向されたものであった。また、結晶の粒径は0.3~0.7 μmで、粒径分布は0.5±0.2 μmであった。この多結晶配向膜のX線回折の結果を図6に、また表面のSEM写真を図7に示す。

【0021】（実施例6）実施例1で得られた二酸化チタン多結晶配向膜を有するガラス基板を、酸素雰囲気下、温度500℃で10時間アニーリング処理した。

【0022】（実施例7）原料気化温度を162℃としたほかは、実施例3と同様にして、ガラス基板表面に膜厚2.0 μmの二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。この配向膜の状態をSEM及びX線回折により観察したところ、多結晶配向膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶表面と垂直方向に（100）及び（211）面に配向されたものであった。また、結晶の粒径は0.8~1.0 μmで、粒径分布は0.9±0.1 μmであった。この多結晶配向膜のX線回折の結果を図8に、また表面のSEM写真を図9に示す。図9からこの多結晶配向膜は網目構造を有することがわかる。

【0023】（実施例8）基材として厚さ1.0 mm、巾26 mm、長さ76 mmのガラス基板を使用したほかは、実施例1と同様にして、基材表面に膜厚2.0 μmの二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。この配向膜の状態をSEM及びX線回折により観察したところ、多結晶配向膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶表面と垂直方向に（001）面に配向されたものであった。また、結晶の粒径は0.3~0.9 μmで、粒径分布は0.6±0.3 μmであった。この多結晶配向膜のX線回折の結果を図10に、また表面のSEM写真を図11に示す。

【0024】（実施例9）基材として厚さ1.0 mm、巾5 mm、長さ10 mmの、（100）面に配向したチタン酸ストロンチウムの単結晶板（市販品）を使用し、原料錯体としてTTIPを用い、原料気化温度を77℃としたほかは、実施例1と同様にして、基材表面に膜厚2.0 μmの二酸化チタンの結晶配向膜を形成させた。この配向膜の状態を原子間力顕微鏡（以下、「AFM」と略記する）及びX線回折により観察したところ、配向

膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶面と垂直方向に(001)面に配向されるとともに、三次元の結晶方位が一致する多数の結晶により構成された単結晶配向膜であった。また、結晶の粒径は、 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ で、粒径分布は $0.15 \pm 0.05 \mu\text{m}$ であった。この単結晶配向膜のX線回折の結果を図12に、また表面のAFM写真を図13に示す。

【0025】(実施例10) 原料錯体としてTTIPを用い、原料気化温度 120°C 、窒素ガス流量 1.5 l/min でTTIPを気化させた。基材として、厚さ 1.0 mm 、巾 26 mm 、長さ 76 mm のスライドガラスを、低温ゾーンの温度 300°C 、高温ゾーンの温度 450°C に設置した加熱炉中に、 0.2 m/min の速度で供給し、巾 0.5 mm のスリットを有するスリット型ノズルから上記原料ガス混合物を吹き付け、基材表面に膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ の二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。得られた二酸化チタン多結晶配向膜の状態を、SEM及びX線回折により観察したところ、多結晶配向膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶表面と垂直方向に(100)面に配向された網目状構造を有するものであった。また、結晶の粒径は $0.6 \sim 0.8 \mu\text{m}$ で、粒径分布は $0.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$ であった。この多結晶配向膜のX線回折の結果を図14に、また表面のSEM写真を図15に示す。

【0026】(実施例11) 実施例10で得られた二酸化チタンの多結晶配向膜を有するスライドガラスを酸素雰囲気下、温度 500°C で10時間アニーリング処理した。

【0027】(実施例12) 原料気化温度を 140°C としたほかは、実施例10と同様にして、スライドガラス表面に膜厚 $2.0 \mu\text{m}$ の二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。この配向膜の状態をSEM及びX線回折により観察したところ、多結晶配向膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶表面と垂直方向に(100)面に配向された粒状構造を有するものであった。また、結晶の粒径は $0.6 \sim 0.8 \mu\text{m}$ で、粒径分布は $0.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$ であった。この多結晶配向膜のX線回折の結果を図16に、また表面のSEM写真を図17に示す。

【0028】(実施例13) 実施例12で得られた二酸化チタンの多結晶配向膜を有するスライドガラスを酸素雰囲気下、温度 500°C で10時間アニーリング処理した。

【0029】(実施例14) 基材として、厚さ 0.5 mm 、幅 25 mm 、長さ 70 mm のステンレス鋼を使用したほかは、実施例10と同様にしてステンレス鋼表面に膜厚 $3.0 \mu\text{m}$ の二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。この配向膜の状態をSEM及びX線回折により観察したところ、多結晶配向膜はアナターゼ構造を持ち、膜を形成する結晶表面と垂直方向に(100)及び(211)面に配向されたものであった。また、結晶の粒径は

$1 \sim 3 \mu\text{m}$ で、粒径分布は $2 \pm 1 \mu\text{m}$ であった。この多結晶配向膜のX線回折の結果を図18に、また表面のSEM写真を図19に示す。

【0030】(実施例15) 実施例1で得られた、二酸化チタン多結晶配向膜を有するステンレス鋼を切断して $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の断片を得た。密閉型メッキ室を有する通常の熱CVD装置を使用し、この断片の二酸化チタン配向膜の表面に、室温、圧力 10^{-1} torr でArスパッタリング法により膜厚 10 nm の銀皮膜を形成した。

【0031】(実施例16) 皮膜形成原料を銅としたほかは実施例15と同様にして、二酸化チタン配向膜の表面にさらに膜厚 10 nm の銅皮膜を有するステンレス鋼を得た。

【0032】(抗菌性試験) 上記各実施例で得られた、表面に二酸化チタン結晶配向膜を形成した基材から、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の試験片をそれぞれ作成し、次のようにして抗菌性試験を行った。予め、増菌、計測した液体培養の一般細菌(Bacillus subtilis)を、 10^5 オーダーになるように上記各試験片に塗布し、これをペトリ皿に入れ蓋をし、自然光(晴天日のガラス越し)下で3時間放置する。その後、生理食塩水 9 ml を入れ、よく混和し、常法(衛生試験法: 日本薬学会編1980年度版)に従い、定量採り標準寒天培地にて、 35°C で48時間培養、計測した。比較のために、二酸化チタン結晶配向膜を有さないステンレス鋼試験片(比較例1)及びガラス基板試験片(比較例2)についても同様に処理して、菌数を計測した。結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

試験片	生菌数 (1ml)
実施例 1	30>
実施例 2	30>
実施例 3	30>
実施例 4	30>
実施例 5	30>
実施例 6	30>
実施例 7	30>
実施例 8	30>
実施例 9	30>
実施例 10	30>
実施例 11	30>
実施例 12	30>
実施例 13	30>
実施例 14	30>
実施例 15	30>
実施例 16	30>
比較例 1	3.2×10^5
比較例 2	2.9×10^5

【0034】(親水性試験) 上記各試験片に蛍光灯照射下に水蒸気を当てて表面の状態を観察した。比較例1、2の試験片では、表面に細かい水滴が生じて曇ったが、本発明の実施例で得られた試験片では、いずれも表面に水滴は生じず一様な水膜となり曇らなかつた。

【0035】上記のとおり、本発明により得られる基材表面に二酸化チタン結晶配向膜を有する材料は、顕著な抗菌性ととも種々の優れた特性を有し、調理用器具、食器、冷蔵庫等の厨房用品、冷蔵車両、医療用品、トイレや洗面所用品、内装材、外装材等の建築材料、道路関連資材、エアコンのフィルター、電子部品等に巾広く使用可能なものであることがわかる。

【0036】(実施例17) 基材として、外径22mm、内径18mmのステンレス鋼パイプを回転させながら加熱炉に供給したほかは、実施例1と同様にして、パイプ表面に二酸化チタン多結晶配向膜を形成させた。この配向膜の膜厚は0.4μmで、実施例1の配向膜と同様の性状を有するものであった。

【0037】

【発明の効果】本発明の抗菌性材料は、基材表面に特定方向に配向された二酸化チタンからなる結晶配向膜を形成することによって、はじめて抗菌性をはじめとする諸特性を有する材料を得ることに成功したものである。また、二酸化チタン結晶の粒径を、可視光線～紫外線の波長にあわせた大きさとしてそろえることができ、粒径を0.1～10μmの範囲内で、粒径分布が実質的に平均値±10%、なかでも平均値±5%となるようにそ

ろえたものや、結晶配向膜が網目構造を有するもの、結晶配向膜形成後にアニーリング処理したものは、特に顕著な諸特性を発揮する。

【0038】本発明の特定方向に配向された二酸化チタン結晶配向膜は、気化させたチタンアルコキシドを担体となる不活性ガスとともに、大気圧開放下で加熱された基材表面に吹き付けることによって、はじめて製造可能となったものである。本発明では、気化させたチタンアルコキシドを不活性ガスとともに、大気圧開放下でスリット型ノズルから移動する基材表面に吹き付けることによって、長尺物の基材表面に高速で二酸化チタン結晶配向膜を形成することが可能となった。本発明における二酸化チタンの堆積速度は、従来の密閉型のメッキ室を使用する熱CVD法に比較して格段に速く、したがって、得られる二酸化チタン結晶膜の配向方向、結晶の粒径及び粒径分布等の結晶構造を制御することが可能となり、また不純物を殆ど含まない結晶配向膜を得ることができる。特に、基材を加熱する加熱炉を、基材表面をあらかじめ加熱する低温ゾーンと二酸化チタンのコーティングを行う高温ゾーンにより構成し、両ゾーンの間に仕切を設けて高温ゾーンの原料ガスが低温ゾーンに流入しないようにした場合には、結晶の配向膜や粒径、粒径分布等を制御することが、さらに容易になる。本発明は、上記のように顕著な特性を有する、表面に二酸化チタン結晶配向膜を形成した材料とその製造方法をはじめて提供するものであり、きわめて実用的価値の高い発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の製造に使用する大気圧開放型熱CVD装置を示す模式図である。

【図2】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の1例のX線回折図である。

【図3】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の1例のSEM写真である。

【図4】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のX線回折図である。

【図5】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のSEM写真である。

【図6】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のX線回折図である。

【図7】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のSEM写真である。

【図8】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例の

X線回折図である。

【図9】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のSEM写真である。

【図10】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のX線回折図である。

【図11】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のSEM写真である。

【図12】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン単結晶配向膜の1例のX線回折図である。

【図13】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン単結晶配向膜の1例のAFM写真である。

【図14】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のX線回折図である。

【図15】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のSEM写真である。

【図16】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材

料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のX線回折図である。

【図17】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のSEM写真である。

【図18】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のX線回折図である。

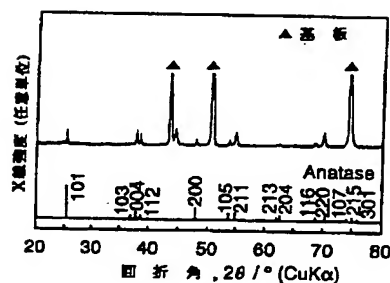
【図19】本発明の二酸化チタン結晶配向膜を有する材料の表面に形成した二酸化チタン多結晶配向膜の他の例のSEM写真である。

【図20】結晶の粒径分布の算出方法を説明する図である。

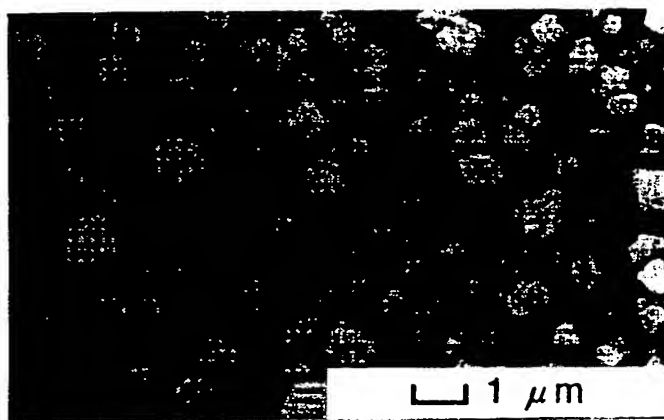
【符号の説明】

- | | |
|-------|-------------------|
| 4、5、6 | 熱CVD装置の配管中に設けたバルブ |
| 7 | 気化室 |
| 8 | 液状チタンアルコキシド |
| 9 | スリット型ノズル |
| 10 | 加熱炉 |
| 11 | 低温ゾーン |
| 12 | 高温ゾーン |
| 13 | 仕切 |
| 20 | 基材 |

【図2】

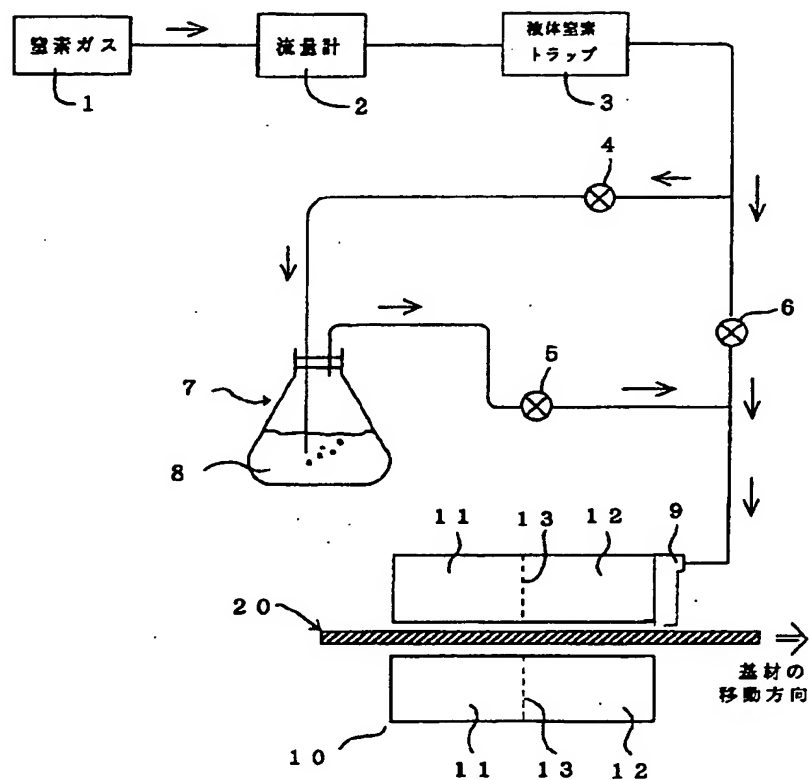


【図3】

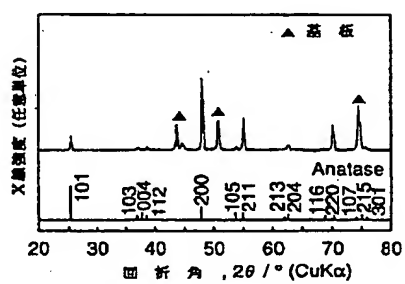


図面代用写真

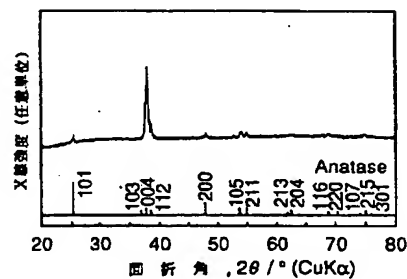
【図1】



【図4】



【図6】

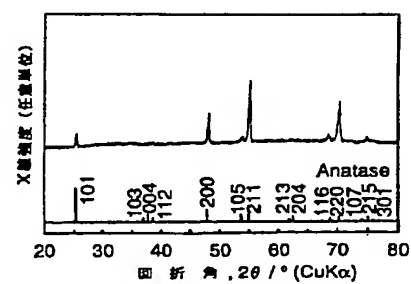


【図5】



図面代用写真

【図8】



【図7】



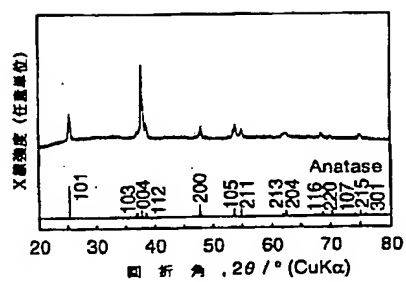
図面代用写真

【図9】

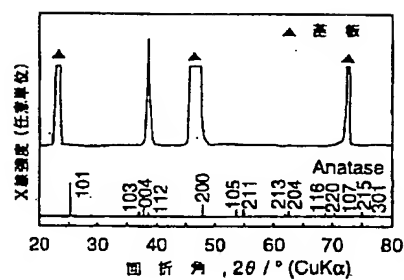


図面代用写真

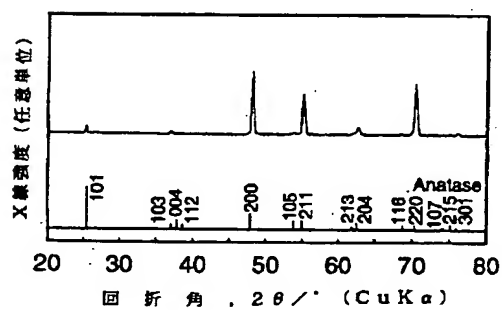
【図10】



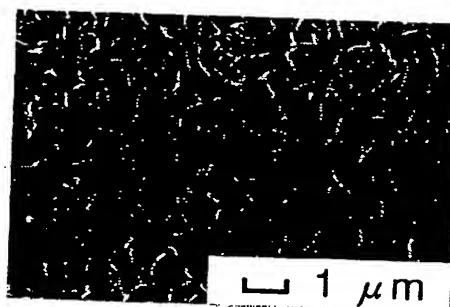
【図12】



【図14】



【図15】



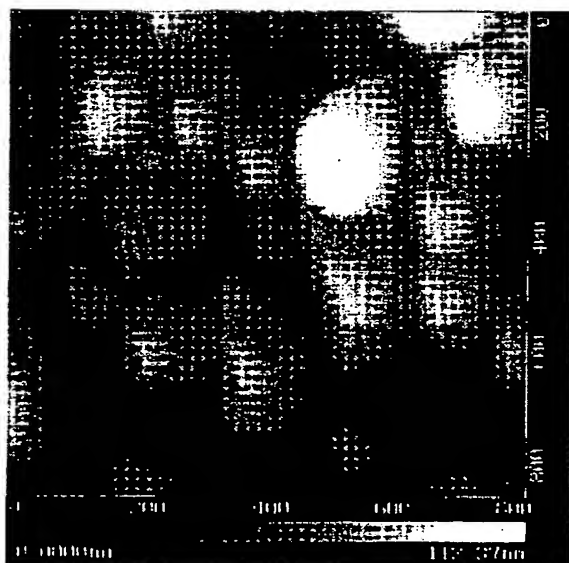
図面代用写真

【図11】



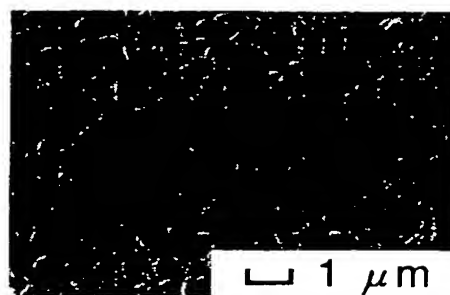
図面代用写真

【図13】



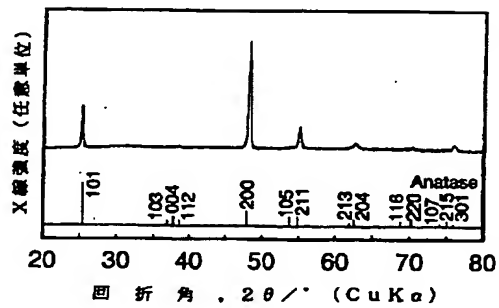
図面代用写真

【図17】

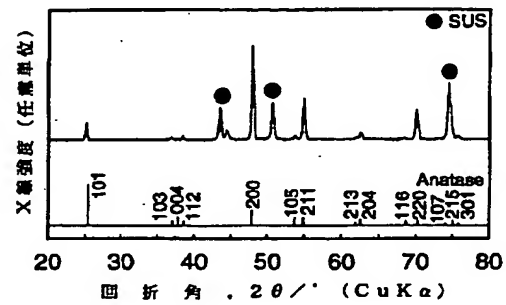


図面代用写真

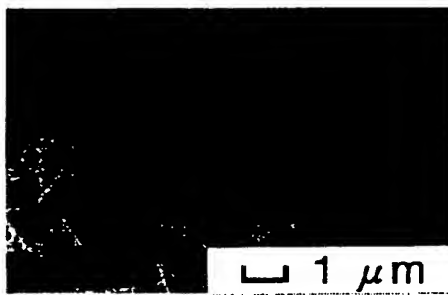
【図16】



【図18】

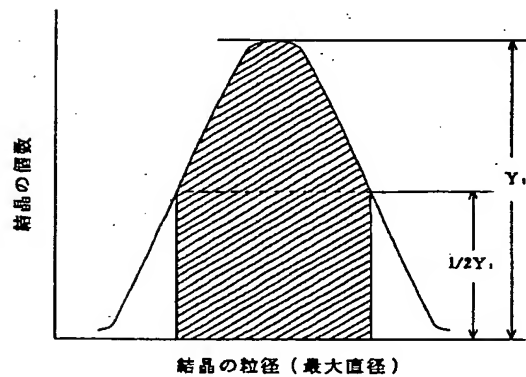


【図19】



図面代用写真

【図20】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6
// A 6 1 L 2/16
B 0 1 J 35/02
C 0 1 G 23/04

識別記号

F I
A 6 1 L 2/16 A
B 0 1 J 35/02 J
C 0 1 G 23/04 C

(72)発明者 大塩 茂夫
新潟県三島郡越路町大字来迎寺甲1641番地
2

(72)発明者 田中 教雄
新潟県長岡市深沢町1993番地 1
(72)発明者 砂山 英樹
新潟県長岡市西津町1986番地